



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

10/530808 PCT/EP 03/1055  
PCT/EP 03/10552

REC'D 10 NOV 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02022553.8

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02022553.8  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 08.10.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

MERCK PATENT GmbH  
Frankfurter Strasse 250  
64293 Darmstadt  
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, Verfahren zu seiner  
Herstellung und seine Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09C/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

08. Okt. 2002

**Beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, Verfahren zu seiner Herstellung  
und seine Verwendung**

Die Erfindung betrifft ein beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, ein  
5 Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung. Die Erfindung betrifft auch  
Zusammensetzungen, die ein solches Pigment enthalten.

Kosmetische Produkte enthalten häufig Pigmente, um ihnen ein farbiges Aussehen  
zu verleihen. Einige dieser Pigmente vermitteln dem Anwender der kosmetischen  
10 Produkte ein stumpfes, trockenes und somit unangenehmes Hautgefühl. Dies ist  
insbesondere bei Pigmenten auf Basis von Eisen-(III)-hexacyanoferrat-(II), das auch  
als Berliner Blau bezeichnet wird, oder Chrom-(III)-oxid der Fall.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Farbpigmente insbesondere für  
15 kosmetische Produkte und andere Produkte, die auf die Haut aufgetragen werden,  
anzugeben, die ein angenehmes Hautgefühl vermitteln.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch eine Beschichtung  
der Farbpigmente mit einem gehärteten Melamin-Formaldehyd-Harz gelöst werden  
20 kann.

Beschichtete Pigmente sind grundsätzlich bekannt. So werden in der EP-A-0 601  
378 mit Melaminharz beschichtete plättchenförmige Glimmerpigmente beschrieben.  
Diese Pigmente werden als Effektpigmente in Metalllackierungen für Automobile  
25 eingesetzt, und die Beschichtung hat die Aufgabe, die Lagerstabilität der Lacke  
sowie die Oberflächeneigenschaften des resultierenden Lackfilms zu verbessern.

Aus der DE-A-197 10 619 sind mit Melaminharz beschichtete Festkörperpartikel  
bekannt, die Imprägnierharzlösungen für die Herstellung von Laminaten zugesetzt  
30 werden, um die Abriebfestigkeit der mit den Laminaten beschichteten Holzwerkstoffe  
zu verbessern. Der Kern der umhüllten Festkörperpartikel besteht aus Quarzen,  
Nitriden, Carbiden. Es handelt sich hierbei nicht um Farbpigmente.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein beschichtetes nicht-plättchenförmiges Farbpigment, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Pigment aus einem anorganischen oder organischen, amorphen oder teilkristallinen Material besteht, das mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht. Kosmetische Produkte und andere Produkte, die auf die Haut aufgetragen werden, vermitteln dem Anwender ein angenehmes Hautgefühl, wenn sie ein erfindungsgemäßes Farbpigment enthalten.

Vorteilhaft handelt es sich bei dem Pigment um Eisen-(III)-hexacyanoferrat-(II) oder Chrom-(III)-oxid. Es können jedoch auch andere Pigmente in gleicher Weise mit einem gehärteten Melamin-Formaldehyd-Harz beschichtet werden. Dies sind beispielhaft Titan-(IV)-oxid, Zirkonium-(IV)-oxid, sowie Oxide des Eisens wie Magnetit und Hämatit.

Bei den vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzen kann ein Teil der Melaminmoleküle auch durch andere vernetzbare Moleküle, wie zum Beispiel Phenole, Guanamine oder Harnstoff ersetzt sein. Die Melamin-Formaldehyd-Harze können unveretherte oder veretherte Melamin-Formaldehydaddukte, zum Beispiel Alkoxymethylol-Melamine mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen, wie Methoxy- oder n-Butoxy-Gruppen, und Prekondensate sein. Beispielhaft kann als unverethertes Harz Madurit MW 909 oder als verethertes Harz Madurit SMW 818 (beides Produkte der Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) genannt werden. Ein Teil des Melamin-Formaldehyd-Harzes kann auch durch andere vernetzende organische Polymere ersetzt werden. Hierbei eignen sich insbesondere solche, die ebenfalls eine hohe Brechzahl besitzen, ganz besonders solche, die eine Brechzahl besitzen, die größer als die des unbeschichteten Pigments ist.

Durch die Beschichtung des Pigmentes mit Melamin-Formaldehyd ohne Farbstoffzusatz ändert sich, je nach Beschichtungsstärke auch die Eigenfarbe des Pigmentes. Mit zunehmender Dicke der Beschichtung verschiebt sich der Farbeindruck in Richtung hellere und blassere Farben. Bei den für das angenehmere Hautgefühl notwendigen Beschichtungsstärken ist der Effekt der Aufhellung für das Auge jedoch kaum erkennbar.

Auf farblose Pigmente, wie beispielsweise Titan-(IV)-oxid oder Zirkonium-(IV)-oxid trifft die Aufhellung natürlich nicht zu.

Im Gegensatz zu plättchenförmigen Pigmenten bildet sich bei der Beschichtung mit Melamin-Formaldehyd keine durch die Beschichtungsstärke einstellbare Interferenzfarbe aus. Dies ist im wesentlichen in der bei nicht-plättchenförmigen Pigmenten sehr ungleichmäßigen Oberfläche begründet, die eine gleichmäßige Schichtdicke zur Ausbildung einer Interferenz verhindert.

In die Melamin-Formaldehyd-Harze können beliebige organische und anorganische Farbstoffe sowie auch gegebenenfalls farblose UV-Absorber eingebaut werden. Ausschlaggebend für den Einbau in die Polymermatrix ist hierbei nur deren Löslichkeit im Medium, in dem die Beschichtungsreaktion durchgeführt wird. Selbst wasserlösliche Farbstoffe, wie zum Beispiel Eosin, Fluorescein oder Victoria Pure Blue BO lassen sich in die Polymermatrix einbetten ohne später auszubluten. Bei lipophilen Farbstoffen kann die Beschichtungsreaktion ebenfalls in wässrigem Medium durchgeführt werden, wenn die dem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet geläufigen Lösungsvermittler zugegeben werden. Beispielhaft für einen Lösungsvermittler kann hierbei 1-Methyl-2-pyrrolidon genannt werden.

Um Farbnuancen zu erhalten, kann man sich den üblichen Prinzipien additiver Farbmischungen bedienen. Hierbei können die Farbtöne eingestellt werden, indem die Farbstoffe vorab gemischt und gemeinsam in eine Polymerschicht eingebracht werden oder indem mehrere Farbstoff-Polymer-Schichten auf das anorganische Substrat nacheinander aufgebracht werden, sodass sich Schichten unterschiedlicher Farbe überlagern.

Auch acidochrome Farbstoffe, das heißt Farbstoffe, deren Farbe vom pH-Wert abhängt, können im Wesentlichen unter Erhalt von Farbton und Farbumschlagpunkt in das Melamin-Formaldehyd-Harz eingebaut werden. Exemplarisch können hier Phenolphthalein, Bromthymolblau, Bromxyloblau und Thymolphthalein genannt werden.

Neben dem bereits oben genannten Fluorescein lassen sich auch andere Fluoreszenz-Farbstoffe, optische Aufheller oder andere UV-Licht absorbierende Farbstoffe in die Polymermatrix einbauen.

5 Insbesondere empfiehlt sich der Einbau mehrerer Farbstoffe, von denen mindestens ein Farbstoff ein Fluoreszenzfarbstoff ist. Besonders vorteilhaft ist der Einbau von mindestens zwei Fluoreszenzfarbstoffen, wobei der zweite Fluoreszenzfarbstoff in erheblich geringeren Mengen zugesetzt wird. Hierdurch können Pigmente erhalten werden, deren resultierende Fluoreszenzfarbe deutlich von der Fluoreszenzfarbe der  
10 Ausgangsstoffe abweicht. Auf diese Weise ist es möglich, eine Vielzahl unterschiedlich fluoreszierender Pigmente auf einfache Weise zu synthetisieren. Durch Variation der Art des oder der Fluoreszenzfarbstoffe und Variation des zweiten, in erheblich geringeren Mengen zugesetzten Farbstoffs, sowohl hinsichtlich des Typs als auch der Konzentration, kann eine große Bandbreite an  
15 Fluoreszenzfarben erzeugt werden. Häufig wirken diese Pigmente im sichtbaren Licht durch den geringen Anteil an farbbestimmenden Farbstoffen sehr unscheinbar und vergleichsweise blaß. Neben den Grundfarben Rot, Grün und Blau können weit über hundert verschiedene mit dem Auge deutlich unterscheidbare Fluoreszenzfarben realisiert werden.

20 Durch Abscheiden einer einen oder mehrere Fluoreszenzfarbstoffe enthaltenden Polymerschicht auf einer bereits vorher aufgetragenen Farbstoff enthaltenden Polymerschicht lassen sich Brillanz und Leuchtkraft der Pigmente deutlich steigern. Darüber hinaus kann ein Ausbleichen der darunter liegenden Schichten durch die  
25 Absorption des UV-Lichts gehemmt werden. Ein derartiger UV-Schutz kann auch durch den Einbau von UV-Absorbern in die Farbstoff enthaltende Polymerschicht selbst erreicht werden.

Als geeignete UV-Absorber kommen prinzipiell alle UV-Filter in Frage. Besonders  
30 bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit nachgewiesen ist. Sowohl für UV-A- wie auch für UV-B-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen. Hierbei sind beispielsweise Benzylidenkampferderivate, wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 3-Benzyliden-kampfer, Polymere des N-((2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl)-acrylamid,

N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)aniliniummethylsulfat oder  $\alpha$ -(2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure, Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie zum Beispiel 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 4-Isopropyldibenzoylmethan,

5 Benzophenone wie zum Beispiel 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, Methoxyzimtsäureester wie beispielsweise Methoxyzimtsäureoctylester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester und dessen Isomerengemisch, Salicylatderivate wie zum Beispiel

10 2-Ethylhexylsalicylat, 4-Isopropylbenzylsalicylat oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat,

4-Aminobenzoessäure und deren Derivate wie 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester oder

ethoxylierter 4-Aminobenzoessäureethylester, sowie weitere Substanzen wie zum Beispiel 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfon-säure sowie deren Salze und

2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, zu nennen.

20 Weitere geeignete organische UV-Filter sind zum Beispiel

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol,

4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-

25 diyl)diimino]bis(benzoessäure-2-ethylhexylester),  $\alpha$ -(Trimethylsilyl)- $\omega$ -

[trimethylsilyl]oxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy)-propenyl] und 0,1 bis 0,4%

(methylhydrogen)silylen]] ( $n \approx 60$ ) (CAS-Nr. 207 574-74-1), 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol), 2,2'-(1,4-Phenyl)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) und 2,4-bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

Bevorzugte Verbindungen mit UV-absorbierenden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-Isopropylidibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze.

Durch Kombination von mehreren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden.

Die beschichteten Farbpigmente lassen sich durch Abscheiden vernetzender Melamin-Formaldehyd-Harze auf den suspendierten Pigmenten und anschließendem Aushärten, das heißt Vernetzen der Melamin-Formaldehyd-Harze herstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines einfach oder mehrfach beschichteten Farbpigments, umfasst bei einer Einfachbeschichtung einen ersten Schritt bei welchem ein Farbpigment in basischem wässrigem Milieu, enthaltend Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin, welches gegebenenfalls alkoxyliert sein kann, suspendiert wird und einen zweiten Schritt in welchem durch Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich eine Vernetzung der organischen Bestandteile herbeigeführt wird und bei einer Mehrfachbeschichtung der erste und zweite Schritt mit dem Produkt des vorangegangenen Beschichtungsvorgangs wiederholt wird.

Es hat sich herausgestellt, dass es besonders vorteilhaft ist, die pH-Wert-Senkung im zweiten Verfahrensschritt durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu bewirken, indem überschüssiger oder nicht umgesetzter Formaldehyd aus dem ersten Verfahrensschritt zu Ameisensäure oxidiert wird. Da Formaldehyd in kosmetischen Anwendungen problematisch ist, kann somit ein Pigment zur Verfügung gestellt werden, welches frei von freien Formaldehydmolekülen und somit kosmetisch



unbedenklich ist. Dies funktioniert auch mit Methylolmelaminen, da diese meist noch ausreichende Mengen an freiem Formaldehyd enthalten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Teil des Melamins durch andere vernetzende Moleküle aus der Gruppe bestehend aus „Guanaminen, Phenolen und Harnstoffen“ und/oder ein Teil des Methylolmelamins durch entsprechende Guanamin-, Phenol- oder Harnstoffanaloga ersetzt werden.

Vor Einsetzen oder während der Vernetzungsreaktion können anorganische oder organische Farbstoffe und/oder anorganische oder organische UV-Absorber zugesetzt werden.

Sollten sich die Farbstoffe oder UV-Absorber im wässrigen Milieu nicht vollständig lösen, so kann eine vollständige Lösung durch Lösungsvermittler herbeigeführt werden. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von lipophilen Substanzen.

Die Schichtdicke der Beschichtung lässt sich hierbei durch die Melamin-Formaldehyd-Harz-Konzentration steuern. So werden bei hohen Konzentrationen größere Schichtdicken erhalten als bei niedrigen Konzentrationen. Auch der pH-Wert ist ein geeignetes Mittel zur Steuerung der Schichtdicke. Niedrige pH-Werte führen zu dünneren Beschichtungen. Die DE 1595386 beschreibt darüber hinaus die Steuerung von Schichtdicken durch den Zusatz von Schutzkolloiden.

Bevorzugte Gesamtschichtdicken von einfach oder mehrfach beschichteten Substraten betragen vorzugsweise 0,2 µm bis 4 µm.

Durch Verwendung von überschüssigem Melamin-Formaldehyd-Harz können auf der äußersten Beschichtung zusätzliche, im Wesentlichen runde Melamin-Formaldehydharzpartikel abgeschieden werden, die neben organischen Farbstoffen auch UV-Absorber enthalten können oder gänzlich frei von Farbstoffen oder UV-Absorbern sind.

Je nach Reaktionsführung können die Anzahl der Kugeln pro Farbpigmentpartikel, der Kugeldurchmesser, sowie die Verteilung der Kugeldurchmesser (Dispersität)

gesteuert werden. Insbesondere für kosmetische Zwecke ist ein gewisser Anteil an Kugeln für ein verbessertes Hautgefühl vorteilhaft.

5 Ein zu hoher Anteil an Kugeln reduziert jedoch die Brillanz und das Erscheinungsbild des Pigments. Bei ausreichendem Anteil an Farbstoff weisen die zusätzlichen Kugeln eine zu den Farbpigmenten passende Färbung auf.

10 Die unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit relevante Raum-Zeit-Ausbeute kann durch Zusatz von Polymeren mit stark sauren Gruppen deutlich gesteigert werden, wie dies zum Beispiel in EP 0415273 beschrieben ist.

15 Für bestimmte Anwendungen kann es vorteilhaft sein in das Kondensationsprodukt der äußersten Schicht des Polymers auch andere funktionelle Gruppen als die genannten stark sauren Gruppen einzubauen, um diese zum Beispiel hinsichtlich ihrer Bindemittelkompatibilität und des Dispersionsverhaltens zu verbessern. Auch ein nachträgliches Versehen der äußersten Schicht des vernetzten organischen Polymers mit funktionellen Gruppen durch nachträgliches Zurreaktionbringen der Melamin-Formaldehyd-Harze ist möglich. Die DD 224 602 beschreibt verschiedene Möglichkeiten der Funktionalisierung von Harzen.

20 Funktionelle Gruppen im Sinne dieser Erfindung können beliebige hydrophile oder hydrophobe, saure oder basische Gruppen sein, so fallen hierunter z. B. auch rein hydrophobe weitgehend inerte Gruppen wie z. B. Alkylgruppen.

25 Nach einem der in DD 224 602 beschriebenen Verfahren erfolgt der Einbau funktioneller Gruppen in die Oberfläche der Polymerteilchen, in dem die Polykondensationsreaktion des Melamin-Formaldehyd-Harzes in Gegenwart von aminofunktionellen Verbindungen erfolgt, wobei die aminofunktionellen Verbindungen neben der Aminogruppe weitere funktionelle Gruppen tragen. Die  
30 aminofunktionellen Verbindungen werden in Mengen von vorzugsweise 2 bis 20 Molprozent bezogen auf die eingesetzte Menge des Methylolmelamins zugegeben und über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut. So lassen sich z. B. beim Einsatz von Aminosäuren Carboxylgruppen oder im Falle der Sulfobetaine oder Aminophosphonsäuren Sulfo- bzw. Phosphonsäuregruppierungen

in die Oberfläche der Teilchen einbauen. Derartige -COOH, -SO<sub>3</sub>H bzw. -PO<sub>2</sub>H-Gruppen können wiederum mit anderen Verbindungen umgesetzt werden. Beispielsweise können die Säuregruppierungen durch Umsetzung mit Tionylchlorid in entsprechende Säurechloride überführt werden, die beispielsweise wiederum mit

5 Alkoholen oder Aminen umsetzbar sind, wobei die korrespondierenden Ester bzw. Amide entstehen. Dieses Verfahren der Oberflächenmodifizierung ist durch seine Einfachheit gekennzeichnet, da in einem nur leicht modifizierten Kondensationsprozess unmittelbar eine Funktionalisierung der Melamin-Formaldehyd-Harz-Oberfläche erfolgt. Nachteilig kann sich jedoch auswirken, dass

10 durch den Kondensationsprozess die entsprechenden Funktionalitäten auch im Polymervolumen eingebaut werden und damit die Haftung zu den darunter liegenden Schichten oder im Falle eines einschichtigen Aufbaus die Haftung zum Substrat vermindert werden kann. Andererseits kann jedoch auch bei einer entsprechenden Auswahl für bestimmte Systeme die Haftung zu den darunter liegenden Schichten

15 bzw. zum Substrat erhöht werden, wenn durch das Oberflächenmodifizierungsagens Gruppen eingebracht werden, die sowohl die Verträglichkeit zum Umgebungsmedium verbessern als auch eine Haftung an die darunter liegenden Schichten bzw. das Substrat vermitteln. Bei diesem Verfahren werden jedoch durch

20 den Einbau in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk relativ große Mengen des oberflächenfunktionalisierenden Agens benötigt. Auch lassen sich komplexere chemische Funktionalitäten durch einen einfachen Einbau während der Polykondensation nur schwer erhalten.

Ein anderes Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung geht daher von einer fertig

25 polykondensierten Melamin-Formaldehyd-Oberfläche aus, welche freie, nicht vernetzte Methylolamin- (NH-CH<sub>2</sub>OH-) oder Amino-Gruppen aufweist. Diese Gruppen können beispielsweise mit Carbonsäurechloriden in einfacher Weise umgesetzt werden. So kann z. B. beim Einsatz langkettiger Carbonsäurechloride eine Hydrophobisierung des Pigments erreicht werden. Mit perfluorierten

30 Säurechloriden wie z. B. Per-Fluoroctansäure können sowohl hydrophobe als auch lipophobe Oberflächen erhalten werden. Durch den Einsatz komplexer Säurechloride, welche z. B. stark UV-Licht absorbierende Gruppen enthalten können, kann die Melamin-Formaldehyd-Oberfläche auch weitergehende Funktionalitäten, z. B. einen UV-Schutz enthalten.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die vorliegende Erfindung soll anhand des folgenden Beispiels verdeutlicht werden.

5

Beispiel:

10

15

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben wurden 0,631 g 2,4,6-Triamino-2,4,6-Triazin (=Melamin) in 50 ml deionisiertem Wasser und 0,5 ml Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 2,5 %ig bei 70 °C unter Rühren gelöst und mit 0,22 ml Formaldehyd-Lösung 37 %ig versetzt. Die klare Lösung wurde 15 Minuten gerührt, um die Bildung des Methylolmelamin zu gewährleisten. Anschließend wurden 2 g Berliner Blau zu der Lösung gegeben. Unmittelbar danach wurde die nun blaue Suspension zur Einleitung des Beschichtungsvorganges (Polykondensation) mit 0,3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %ig versetzt. Das gebildete Pigment wurde mittels Zentrifuge mit Wasser und Aceton gewaschen, getrocknet und beurteilt.

Im Vergleich zum unbehandelten Berliner Blau zeigt das mit Melamin beschichtete Material ein deutlich angenehmeres, „fettig-cremiges“ Hautgefühl.

EPO - Munich  
3

08. Okt. 2002

Patentansprüche:

1. Beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, dadurch gekennzeichnet, daß  
5 das Pigment aus einem anorganischen oder organischen, amorphen oder teilkristallinen Material besteht, das mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht.
- 10 2. Farbpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Eisen-(III)-hexacyanoferrat-(II) oder Chrom-(III)-oxid besteht.
3. Farbpigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das gehärtete  
15 Melamin-Formaldehyd-Harz einen oder mehrere anorganische oder organische Farbstoffe und/oder einen oder mehrere anorganische oder organische UV-Absorber enthält, wobei die Farbstoffe im Medium, in welchem das Pigment beschichtet wird, löslich sind.
4. Farbpigment gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die  
20 Farbstoffe in einer oder mehreren, inneren, Melamin-Formaldehyd-Harz enthaltenden Schichten, enthalten sind und der oder die UV-Absorber in einer oder mehreren äußeren, Melamin-Formaldehyd-Harz enthaltenden Schichten, enthalten sind.
- 25 5. Farbpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass auf der äußersten Beschichtung zusätzlich, im Wesentlichen runde gehärtete Melamin-Formaldehydharzpartikel aufgebracht sind, die einen oder mehrere Farbstoffe und/oder einen oder mehrere UV-Absorber enthalten oder aber frei von Farbstoffen und/oder UV-Absorbern sind.
- 30 6. Farbpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht mit funktionellen Gruppen modifiziert ist.

- 5 7. Farbpigment gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen, welche die äußerste Schicht modifizieren über eine aminofunktionelle Verbindung, die neben der Aminogruppe eine oder mehrere weitere funktionelle Gruppen aufweist, eingeführt wird, in dem diese aminofunktionelle Verbindung an der Polykondensationsreaktion zwischen Melamin und Formaldehyd teilnimmt und über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut wird und wobei die somit an die Oberfläche gebrachten funktionellen Gruppen gegebenenfalls weiter modifiziert werden.
- 10 8. Farbpigment gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht über die in diesem vorhandenen Methylolamin- oder Aminogruppen mit gegenüber Hydroxy- und/oder Aminogruppen reaktiven Verbindungen unter Funktionalisierung der Oberfläche modifiziert ist.
- 15 9. Farbpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 8, wobei als Farbstoffe mindestens ein Fluoreszenzfarbstoff und ein weiterer gegebenenfalls fluoreszierender Farbstoff im Melamin-Formaldehyd-Harz enthalten ist, wobei der weitere Farbstoff in einer Menge enthalten ist, die dem Pigment bei alleinigem Einsatz dieses Farbstoffs im wesentlichen keine Farbe oder Fluoreszenz verleiht.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung eines einfach oder mehrfach beschichteten nicht-plättchenförmigen Farbpigment, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Einfachbeschichtung
- 25 in einem ersten Schritt ein Farbpigment in basischem wässrigem Milieu enthaltend Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin, welches gegebenenfalls alkoxyliert sein kann, suspendiert wird und in einem zweiten Schritt durch Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich eine Vernetzung der organischen Bestandteile herbeigeführt wird
- 30 und bei einer Mehrfachbeschichtung die Schritte eins und zwei mit dem Produkt der vorangegangenen Beschichtungsreaktion wiederholt werden.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Melamins durch andere vernetzende Moleküle aus der Gruppe bestehend aus „Guanaminen, Phenolen und Harnstoffen“ ersetzt ist und/oder ein Teil des Methylolmelamins durch entsprechende Guanamin-, Phenol- oder Harnstoffanaloga ersetzt ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass vor Einsetzen oder während der Vernetzung anorganische oder organische Farbstoffe und/oder anorganische oder organische UV-Absorber zugesetzt werden.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffe mindestens ein Fluoreszenzfarbstoff und ein weiterer gegebenenfalls fluoreszierender Farbstoff zugesetzt wird, wobei der weitere Farbstoff in einer Menge zugesetzt wird, die dem Pigment bei alleinigem Zusatz dieses Farbstoffs im wesentlichen keine Farbe oder Fluoreszenz verleiht.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich durch Oxidation von überschüssigem und/oder nicht umgesetztem und/oder in den Methylolmelaminen enthaltenem Formaldehyd mittels Wasserstoffperoxid bewirkt wird.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass beim letzten Beschichtungsschritt neben Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin eine aminofunktionelle Verbindung, die neben der Aminogruppe eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, an der Polykondensationsreaktion teilnimmt, wobei die aminofunktionelle Verbindung über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut wird und wobei die somit an die Oberfläche gebrachten funktionellen Gruppen gegebenenfalls weiter modifiziert werden.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht über die an deren Oberfläche vorhandenen Methylolamin- oder

Aminogruppen mit Verbindungen umgesetzt wird, die eine gegenüber Hydroxy- und/oder Aminogruppen reaktive Gruppe, neben einer oder mehreren weiteren funktionellen Gruppen, aufweisen.

- 5 17. Verwendung eines oder mehrerer der beschichteten nicht-plättchenförmigen Farbpigment der Ansprüche 1 bis 9 als Effektpigmente in kosmetischen Formulierungen und/oder anderen Produkten, die zur Aufbringung auf die Haut bestimmt sind.
- 10 18. Zusammensetzungen enthaltend eines oder mehrere der beschichteten plättchenförmigen Trägermaterialien der Ansprüche 1 bis 9 als Farbpigment.



Zusammenfassung

EPO - Munich  
3  
08. Okt. 2002

Beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, Verfahren zu seiner Herstellung  
5 und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft ein beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, das  
aus einem anorganischen oder organischen, amorphen oder teilkristallinen Material  
besteht und das mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht  
10 mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem  
solchen besteht. Das Pigment eignet sich besonders gut für die Herstellung von  
kosmetischen Produkten. Es verleiht dem Anwender der kosmetischen Produkte ein  
angenehmes Hautgefühl.